

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 84105794.6

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 11 C 3/04

(22) Anmeldetag: 21.05.84

(30) Priorität: 30.05.83 DE 3319590

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
05.12.84 Patentblatt 84/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Lepper, Herbert, Dr.  
Haydnstrasse 39  
D-4000 Düsseldorf-Benrath(DE)

(72) Erfinder: Friesenhagen, Lothar  
Bonnerstrasse 14  
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurzkettiger aliphatischer Alkohole aus freie Fettsäuren enthaltenden Fetten und/oder Ölen.

(57) Zur Herstellung von Fettsäureestern kurzkettiger, aliphatischer Alkohole durch katalytische Umesterung freie Fettsäuren enthaltender natürlicher Fette und/oder Öle (Ölphase) mit den entsprechenden Monoalkoholen unterwirft man die Ölphase in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren bei Temperaturen nicht über 120°C und Drucken nicht über 5 bar und in Gegenwart eines mit der Ölphase im wesentlichen nicht mischbaren flüssigen Schleppmittels einer Vorveresterung mit den Monoalkoholen, trennt anschließend das Reaktionsprodukt in eine den sauren Katalysator und Reaktionswasser enthaltende Schleppmittelfase und die behandelte Ölphase, und führt diese Ölphase der Umesterung zu, während die katalysatorhaltige Schleppmittelfase nach wenigstens anteiliger Trocknung in die Stufe der Vorveresterung zurückgeführt wird.

EP 0 127 104 A1

4000 Düsseldorf, den 26.5.1983  
Henkelstraße 67

01:27:04  
HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Dr. HF/Sr

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 6757 EP

"Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern  
kurzkettiger aliphatischer Alkohole aus freie  
Fettsäuren enthaltenden Fetten und/oder Ölen"

5

Fettsäureester kurzkettiger aliphatischer Alkohole, insbesondere solcher mit bis zu 4 C-Atomen und insbesondere Fettsäuremethylester besitzen große technische Bedeutung. Sie sind beispielsweise wichtige Ausgangsmaterialien für  
10 die Herstellung von Fettalkoholen, werden aber auch zur Gewinnung anderer fettchemischer Produkte, beispielsweise von Seifen, Tensiden, Alkanolamiden usw. eingesetzt.

Die technische Herstellung von Fettsäureestern niederer  
15 Alkohole erfolgt überwiegend durch Alkoholyse der entsprechenden Fette und/oder Öle natürlichen Ursprungs, die bekanntlich Fettsäuretriglyceride sind. Pflanzliche und/oder tierische Fette bzw. Öle enthalten allerdings fast immer beträchtliche Mengen an freien Fettsäuren,  
20 wobei dieser Gehalt an freien Säuren je nach Ursprung des Materials und seiner Vorgeschichte in einem weiten Bereich schwanken kann. Fast immer liegt der Gehalt an freien Fettsäuren oberhalb von 3 Gewichtsprozent. Die Säurezahl des handelsüblichen rohen Kokosöls liegt normalerweise  
25 nicht über 10 bis 20. Bei anderen pflanzlichen Ölen liegt die Säurezahl, insbesondere bei guten Qualitäten, unter 10, bei minderen Qualitäten liegt sie beispielsweise im Bereich von 20 bis 25. Technische Talge, die nach ihrer Säurezahl bewertet und gehandelt werden, liegen im Gehalt  
30 an freien Fettsäuren - je nach Qualität - zwischen 1 und 15 bis 20 Gewichtsprozent - entsprechend einer Säurezahl von etwa 30 bis 40 - teilweise auch noch höher.

Die Säurezahl des in die Umesterung einzusetzenden Triglycerids beeinflusst die Möglichkeiten bzw. Verfahrensbedingungen der Umesterungsreaktion in beträchtlichem Ausmaß.

5

Die Herstellung von Fettsäureestern durch Alkoholyse von Fetten und/oder Ölen kann dementsprechend technisch nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden:

- 10 In Gegenwart von Alkalikatalysatoren können Neutralfette schon bei Temperaturen von 30 bis 70 °C mit einem 50 bis 100 prozentigen Überschuß über die stöchiometrisch erforderliche Menge Alkohol glatt in die entsprechenden Alkylester umgewandelt werden. Hierbei sind allerdings
- 15 nur solche Fette und Öle problemlos umzusetzen, deren Gehalt an freien Fettsäuren möglichst unter 0,5 Gewichtsprozent liegt, entsprechend einer Säurezahl (SZ) der Triglyceride von etwa 1 und weniger.
- 20 Das in der Technik angewandte BRADSHAW-Verfahren benutzt z. B. die alkalikatalysierte Umesterung von Fetten, deren SZ nicht über 1,5 liegen soll, mit Methylalkohol als 1. Stufe einer kontinuierlichen Seifenherstellung - vergl. beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der tech-
- 25 nischen Chemie, 3. Auflage, Band 7, Seite 525 ff.; 4. Auflage, Band 11, Seite 490 ff.

- Nach einem anderen technischen Verfahren - siehe Ullmann aaO. 4. Auflage, Band 11, Seite 432 - können auch Fette
- 30 und Öle mit höheren Säurezahlen umgeestert werden. Bei diesem Verfahren wird jedoch die Herstellung von Fett-

...

säuremethylestern in Gegenwart von Alkali- oder Zink-Katalysatoren bei 240 °C unter erhöhtem Druck (ca. 100 bar) mit deutlichem Methanolüberschuß (7 bis 8facher molarer Überschuß) durchgeführt.

5

Wegen des fast immer vorliegenden beträchtlichen Gehaltes an freien Fettsäuren in technischen Fetten und Ölen natürlichen Ursprungs, setzt die drucklose Umesterung - die wegen der niedrigeren Temperaturen und des deutlich geringeren Methanolbedarfs energetisch vorteilhaft ist - und ohne Druckreaktoren auskommt - eine Verringerung der SZ - z. B. durch vorhergehende Umwandlung der freien Fettsäuren in die entsprechenden Alkyl- oder Glycerin-ester - voraus.

15

Diese Vorveresterung kann gemäß Ullmann aaO, 4. Auflage, Band 11, Seite 432 alkalikatalysiert bei 240 °C und 20 bar durchgeführt werden. Auch in diesem Fall müssen bei der Vorveresterung mit Methanol und anderen kurzkettigen Alkoholen teure Druckreaktoren verwendet werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Herstellung von Fettsäureestern niederer Monoalkohole beim Einsatz solcher Triglycerid-Ausgangsmaterialien zu erleichtern, die nicht unbeträchtliche Mengen an freien Fettsäuren enthalten. Ausgehend von der Kombination einer Vorveresterung der freien Säuren mit anschließender Umesterung, sollen beide Verfahrensstufen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und ohne Verwendung von für höhere Drucke ausgelegten Reaktoren durchgeführt werden können.

...

Darüber hinaus soll der beispielsweise in der Druckum-  
esterung erforderliche hohe Alkoholüberschuß reduziert  
werden können, der über die notwendigen Aufarbeitungs-  
und Reinigungsschritte einen nicht zu unterschätzenden  
5 Kostenfaktor darstellt. Insgesamt will die Erfindung  
damit die Herstellung von Fettsäureestern niederer  
Alkohole energiesparend und kostengünstig, gerade auch  
mit solchen Ausgangsmaterialien, verwirklichen, wie sie  
im Rahmen natürlicher, insbesondere pflanzlicher  
10 und/oder tierischer Fette und/oder Öle anfallen.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung ein  
Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurz-  
kettiger aliphatischer Alkohole durch katalytische Um-  
15 esterung freie Fettsäuren enthaltender Fette und/oder  
Öle (Ölphase) mit den entsprechenden Monoalkoholen vor,  
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Ölphase in  
Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren bei Tempe-  
raturen nicht über 120 °C und Drucken nicht über 5 bar  
20 und in Gegenwart eines mit der Ölphase im wesentlichen  
nicht mischbaren flüssigen Schleppmittels einer Vorver-  
esterung mit den Monoalkoholen unterwirft, anschließend  
das Reaktionsprodukt durch Phasentrennung in eine den  
sauren Katalysator und Reaktionswasser enthaltende  
25 Schleppmittelpphase und die behandelte Ölphase trennt, und  
diese Ölphase der Umesterung zuführt, während die  
katalysatorhaltige Schleppmittelpphase nach wenigstens  
anteiliger Trocknung in die Stufe der Vorveresterung  
zurückgeführt wird.

30

...

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich demgemäß durch die folgenden vier Schritte darstellen:

1. Umsetzung des freien Fettsäuren enthaltenden  
 5 Triglycerids mit dem kurzkettigen Monoalkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators, jedoch unter solchen Verfahrensbedingungen, daß weitgehend selektiv die freien Fettsäuren des Einsatzmaterials in die entsprechenden Alkylester umgewandelt werden.  
 10 Dabei wird in Gegenwart eines mit dem Triglycerid-Einsatzmaterial im wesentlichen nicht mischbaren unter Verfahrensbedingungen flüssigen Schleppmittels gearbeitet. In dieser Verfahrensstufe der Vorveresterung gelingt es ohne Schwierigkeiten, unter den  
 15 nachstehend noch im einzelnen geschilderten, milden Bedingungen, die SZ des Triglycerids auf Werte im Bereich von 1 oder darunter herabzusetzen.
2. Abtrennung der Schleppmittelfase, die praktisch die  
 20 gesamte Menge des eingesetzten Katalysators und des bei der Veresterung gebildeten Reaktionswassers sowie den im Reaktionsgemisch noch vorliegenden freien Anteil des Monoalkohols enthält, aus dem zweiphasigen Reaktionsgemisch.
- 25 3. Entfernung von Reaktionswasser und vorzugsweise auch dem Alkohol aus der Schleppmittelfase - bevorzugt durch Destillation - und Recyclisierung des den Katalysator enthaltenden Schleppmittels in die Stufe  
 30 der Vorveresterung gemäß Ziffer 1.

4. Nachfolgende Umesterung des Triglycerids mit nur noch geringem Gehalt an freier Fettsäure mit dem monofunktionellen Alkohol unter energie- und kostengünstigen Bedingungen in an sich bekannter Weise, wobei
- 5 insbesondere unter Verwendung eines basischen Katalysators gearbeitet werden kann.

- Die Säurezahl natürlicher, pflanzlicher und/oder tierischer Fette und/oder Öle kann in einem weiten
- 10 Bereich schwanken. So liegt die SZ des handelsüblichen rohen Kokosöls normalerweise nicht über 10 bis 20. Bei anderen pflanzlichen Ölen ist die SZ bei guten Qualitäten unterhalb 10, bei minderen Qualitäten beispielsweise im Bereich von 20 bis 25. Technische Talge, die nach der SZ
- 15 bewertet und behandelt werden, liegen im Gehalt an freien Fettsäuren, je nach Qualität, zwischen 1 und 15 bis 20 Gewichtsprozent - d. h. bei Säurezahlen bis zu beispielsweise 30 bis 40 - zum Teil aber auch noch höher. So können im erfindungsgemäßen Verfahren Ausgangsmaterialien
- 20 mit SZ bis 60 oder auch darüber eingesetzt werden.

- Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in einer durch saure Katalysatoren beschleunigten Veresterung der im Triglycerid enthaltenen freien Fett-
- 25 säuren mit dem kurzkettigen Monoalkohol. Bevorzugte Monoalkohole sind  $C_1$  bis  $C_4$  - Monoalkohole und insbesondere Methanol. Zweckmäßigerweise wird in dieser Stufe der Vorveresterung bereits der Monoalkohol eingesetzt, der auch in der nachfolgenden Umesterungsstufe Verwendung
- 30 finden soll. Diese Vorveresterungsstufe findet erfindungsgemäß in Gegenwart des unter Verfahrensbe-

...

dingungen flüssigen Schleppmittels statt, das mit der Ölphase im wesentlichen nicht mischbar ist. Dabei werden so vergleichsweise milde Veresterungsbedingungen gewählt, daß eine Umesterung der Triglyceride mit dem Monoalkohol  
5 nicht oder in nicht wesentlichen Ausmaße stattfindet. Die Vorveresterung kann beispielsweise bei Temperaturen von 40 bis 120 °C, vorzugsweise bei 50 bis 100 °C durchgeführt werden, wobei drucklos oder mit bestenfalls schwach erhöhten Drucken gearbeitet wird, die im allge-  
10 meinen nicht oberhalb 5 bar liegen. Ein Einsatz von Druckreaktoren ist hier also nicht erforderlich.

Als Schleppmittel eignen sich insbesondere hinreichend hochsiedende, bei 50 °C und vorzugsweise auch schon bei  
15 Raumtemperatur flüssige polyfunktionelle Alkohole und/oder ihre Ether bzw. Partiaether. Geeignete flüssige Schleppmittel sind dementsprechend beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyethylenglykole, Glykolether, beispielsweise Propylglykol, oder  
20 Diglykolether wie Methyldiglykol. Ganz besonders eignet sich allerdings als flüssiges Schleppmittel Glycerin. Glycerin wird in der nachfolgenden Stufe der Umesterung ohnehin freigesetzt. Die Auswahl des Glycerins als Schleppmittel schon in der ersten Verfahrensstufe bringt  
25 damit verständliche weitere Vereinfachungen.

Das Schleppmittel dient insbesondere als flüssiger Träger für den sauren Katalysator in der ersten Stufe (Vorveresterung). Alle sauren, nicht flüchtigen Veresterungs-  
30 katalysatoren sind grundsätzlich geeignet, beispielsweise

...



- also entsprechende Systeme auf Basis von Lewis-Säuren, schwerflüchtige anorganische Säuren und/oder ihre sauren Partialester, Heteropolysäuren und dergleichen. Eine besonders geeignete Klasse der sauren Katalysatoren sind
- 5 organische Sulfonsäuren, die beispielsweise durch die allgemeine Formel  $\text{RSO}_3\text{H}$  beschrieben werden können, wobei R einen Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest darstellt. Beispiel geeigneter Sulfonsäuren sind Methansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure oder
- 10 Alkylbenzolsulfonsäure. Als schwerflüchtige anorganische Säure kann beispielsweise Schwefelsäure oder ihr Halbester Verwendung finden. Geeignete Heteropolysäuren sind etwa die Wolframato- oder die Molybdato-Phosphorsäuren.
- 15 Die Reaktion der freien Fettsäuren mit den Monoalkoholen verläuft unter den erfindungsgemäß gewählten Bedingungen der Vorveresterungsstufe als schnellste Reaktion, so daß nicht nur die Umesterung der Triglyceride mit dem Monoalkohol sondern auch die Reaktion der freien
- 20 Fettsäuren mit dem als Schleppmittel eingesetzten Glycerin nicht oder nicht in nennenswertem Umfang eintritt.
- Dem bei der Vorveresterung zugesetzten Glycerin - oder
- 25 den anderen genannten Schleppmitteln - kommt im erfindungsgemäßen Verfahren eine sehr wichtige Funktion zu: Glycerin ist unter den gewählten Umsetzungsbedingungen nur in sehr geringem Ausmaß in Triglyceriden löslich. Andererseits lösen sich die sauren Veresterungskataly-
- 30 satoren sowie das bei der Veresterung gebildete Reakti-

...

onswasser sehr viel besser im Glycerin als in den Triglyceriden. Das hat zur Folge, daß nach der Veresterung praktisch die gesamte Menge des eingesetzten Veresterungskatalysators und das gebildete Reaktions-

5 wasser sich in der Glycerinphase befinden. Die Ölphase ist dementsprechend praktisch von saurem Katalysator und von Reaktionswasser frei, die beide die weitere Umsetzung in der nachfolgenden alkalikatalysierten Umsetzung stören würden.

10

Durch einfache Destillation läßt sich die katalysatorhaltige Glycerinphase nach ihrer Ausschleusung aus der ersten Verfahrensstufe von Reaktionswasser und

gewünschtenfalls von Alkoholüberschüssen befreien, so daß  
15 die katalysatorhaltige Glycerinphase im Kreislauf in die Stufe der Vorveresterung zurückgeführt werden kann. Das Glycerin - oder besser gesagt das mit der Ölphase nicht mischbare Schleppmittel - dient somit praktisch als  
20 und schleust das in der ersten Verfahrensstufe gebildete Reaktionswasser aus der Ölphase aus.

Unter den geschilderten milden Bedingungen der ersten Verfahrensstufe bleibt die Menge des eingesetzten und  
25 recyclierten Schleppmittels, insbesondere Glycerins, praktisch konstant, da seine Reaktion mit den freien Fettsäuren noch nicht stattfindet.

Die in der Vorveresterung eingesetzte Menge an saurem  
30 Katalysator beeinflusst in bestimmten Grenzen die Geschwindigkeit dieser Vorveresterung. Da erfindungs-

...

- gemäß der Katalysator auf einfache Weise praktisch quantitativ wiedergewonnen und zurückgeführt werden kann, ist eine Beschränkung der Katalysatormenge aus Kostengründen nicht erforderlich. Im allgemeinen werden
- 5 Katalysatormengen im Bereich von 0,5 bis 5,0 Gewichtsprozent - bezogen auf eingesetzte Ölphase - verwendet werden. Die Verwendung kleinerer oder größerer Mengen ist jedoch nicht ausgeschlossen.
- 10 Die Menge des Schleppmittels wird ebenfalls durch Kostengesichtspunkte kaum beeinflusst, da das Schleppmittel praktisch quantitativ wiedergewonnen und zurückgeführt wird. Wichtig ist allerdings der folgende Gesichtspunkt: Die Menge des Schleppmittels - also beispielsweise des
- 15 Glycerins - ist mit der in der Vorveresterung eingesetzten Menge des monofunktionellen Alkohols so abzustimmen, daß im Anschluß an die Vorveresterung ein für eine zufriedenstellende Phasentrennung ausreichender Dichteunterschied zwischen der Ölphase und der Schlepp-
- 20 mittelfase vorliegt. Ein charakteristischer Dichtewert für die Ölphase ist beispielsweise 0,88. Die Dichte von Methanol beträgt 0,79 und die von Glycerin 1,25. Methanol und Glycerin sind homogen mischbar, Reaktionswasser und saurer Katalysator beschweren zusätzlich diese Phase. In
- 25 der Regel wird also das zweiphasige Reaktionsprodukt aus der Vorveresterung die Ölphase als obere und die Schleppmittelfase als untere Phase aufweisen. Soweit erforderlich, kann durch einfache Vorversuche festgestellt werden, welche Mischungsverhältnisse von Mono-
- 30 alkohol und Schleppmittel, insbesondere Glycerin,

...

besonders zweckmäßig sind, um die Phasentrennung nach Abschluß der Vorveresterung zu erleichtern. Bevorzugt wird dabei mit den folgenden Mischungsverhältnissen gearbeitet: Auf 100 Volumenteile Ölphase kommen üblicherweise 5 bis 50 Volumenteile, insbesondere 5 bis 25 Volumenteile des flüssigen Schleppmittels zum Einsatz, während gleichzeitig 10 bis 50 Volumenteile, vorzugsweise 15 bis 30 Volumenteile des Monoalkohols eingesetzt werden.

10

Die Einsatzmenge des Monoalkohols hat dabei einen positiven Einfluß auf die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Veresterung der freien Fettsäuren in der ersten Verfahrensstufe, obwohl die Löslichkeit des Monoalkohols im Triglycerid begrenzt und für eine gegebene Umsetzungstemperatur als konstant vorgegeben ist. Gleichwohl hat sich gezeigt, daß durch eine Erhöhung der Menge des Monoalkohols eine schnellere und vollständigere Veresterung der freien Fettsäuren bewirkt wird. Aus Kostengründen empfiehlt es sich allerdings in der Vorveresterung die Menge des Monoalkohols - wie angegeben - nach oben hin zu begrenzen, da die Wiederaufarbeitung des überschüssigen Alkohols einen nicht unbedeutlichen Kostenfaktor darstellt.

25

Die Vorveresterung kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Vorveresterung können die Einsatzstoffe - beispielsweise also Methanol, Glycerin und Ölphase - im Gleichstrom, aber auch im Gegenstrom, geführt werden.

...

Wird im Gegenstrom gearbeitet, so wird zweckmäßigerweise die Mischung von Monoalkohol und flüssigem Schleppmittel der Ölphase entgegengeführt.

- 5 Die nachfolgende Phasentrennung des Reaktionsproduktes aus der Vorveresterung ist aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen den beiden Phasen einfach durchzuführen. Im Normalfall kann hierfür ein einfacher Absetzbehälter zur Verwendung kommen.
- 10 Die Abtrennung vom Reaktionswasser und gewünschtenfalls Alkoholüberschuß aus der Schleppmittelpphase durch Destillation erfolgt in an sich bekannter Weise. Schließlich wird dann auch die Umesterung des entsäuerten
- 15 vorveresterten Öls in Gegenwart eines alkalischen Katalysators nach an sich bekannter Weise vorgenommen, vergleiche hierzu den eingangs zitierten Stand der Technik.
- 20 Die nachfolgenden Beispiele schildern einzelne bestimmte Ausführungsformen des neuen Verfahrens.

...

# Beispiel 1

In einem 400 l Rührbehälter wurden 200 l (174kg) Kokosöl der Säurezahl 12 mit 50 l Methanol, 20 l Glycerin und 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure unter Rühren  
5 30 Minuten lang zum Rückflußkochen erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch längere Zeit bei 50 - 60°C belassen, wobei eine saubere Trennung in eine Öl- und eine Glycerinphase eintrat.

Die abgetrennte Ölphase (195 kg) enthielt 10,2 Gewichtsprozent Methanol und besaß eine Säurezahl von  
10 0,8. Aus dem Schwefelgehalt der Ölphase (26 ppm) läßt sich - unter Berücksichtigung des Schwefelgehaltes des eingesetzten Kokosöls (12 ppm) - errechnen, daß mehr als 99 % Gewichtsprozent der eingesetzten  
15 p-Toluolsulfonsäure in der Glycerinphase verblieben sind.

Die abgetrennte Glycerinphase (45 kg) enthielt neben 45 Gewichtsprozent Methanol 1,3 Gewichtsprozent Wasser (0,58 kg). Letzteres entspricht 92 Gewichtsprozent  
20 des in der Reduzierung der Säurezahl von 12 auf 0,8 durch Veresterung gebildeten Reaktionswassers. Die Glycerinphase wurde destillativ von Methanol und Wasser befreit. Hierbei fielen 20 kg eines 2,8 Gewichtsprozent Wasser enthaltenden Methanols als Destillat an.  
25 Der Destillationsrückstand der Glycerinphase (25 kg) besaß eine Säurezahl von 20,6. Dies entspricht 99 Gewichtsprozent der eingesetzten p-Toluolsulfonsäure.

Die Umesterung der Ölphase zu den entsprechenden Methylestern erfolgte unter Zusatz von 0,35 kg Natrium-methylat (als 30 %ige Lösung im Methanol) und von  
30 20 l Methanol bei 60 - 65°C. Es bildete sich ein

...

zweiphasiges Reaktionsgemisch (Methylesterphase und Glycerinphase). Die obere Phase (Methylesterphase) wurde anschließend mit Wasser gewaschen. In dem so von Methanol- und Glycerinresten befreiten Rohmethylester wurde der Umsetzungsgrad über den Gehalt an gebundenem Glycerin bestimmt. Der Umsetzungsgrad des Rohmethylesters lag bei 97 %.

### Beispiel 2

Der Destillationsrückstand der Glycerinphase, der im Beispiel 1 bei der Vorveresterung erhalten worden war, wurde zusammen mit 200 l Kokosöl (Säurezahl = 12) und 40 l Methanol unter Rühren und Rückfluß - ohne Zugabe von frischem Glycerin und frischem Katalysator - umgesetzt. Die so gewonnene Ölphase hatte eine Säurezahl von 0,7 und einen Schwefelgehalt von 28 ppm.

Die Glycerinphase wurde wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Der Rückstand der Glycerinphase (Säurezahl = 20,2) wurde in 9 folgenden Ansätzen immer wieder eingesetzt ohne weitere Zugabe von Glycerin oder Katalysator. Die Aktivität der zurückgeführten p-Toluolsulfonsäure in der Vorveresterung war unverändert gut. Die p-Toluolsulfonsäure wurde praktisch quantitativ mit der Glycerinphase zurückgewonnen.

### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden im Verlauf von 30 Minuten 200 l Kokosöl der Säurezahl 14 mit 50 l Methanol und 20 l Glycerin in Gegenwart von 0,8 kg Methansulfonsäure umgesetzt.

...

- 15 -

Die bei dieser Vorveresterung erhaltene Ölphase besaß eine Säurezahl von 0,5. Die eingesetzte Methansulfonsäure befand sich, wie die Säureanalyse zeigte, zu mehr als 99 Gewichtsprozent in der erhaltenen Glycerinphase.

5

Beispiel 4

10

a) Der Einsatz von  $C_{10}$ - $C_{12}$ -Alkylbenzolsulfonsäuren anstelle von p-Toluolsulfonsäure (siehe Beispiel 1) erbrachte hinsichtlich der Säurezahl der erhaltenen Ölphase, der Wiedergewinnung des Katalysators, der Abtrennung des Reaktionswassers und des Umsetzungsgrades praktisch die gleichen Ergebnisse wie die mit p-Toluolsulfonsäure durchgeführten Versuche.

15

b) Durchaus vergleichbare Ergebnisse wurden auch erzielt, wenn als Ausgangsmaterial Rindertalg eingesetzt und im übrigen wie in Beispiel 1 gearbeitet wurde.

Beispiel 5

20

Palmöl der Säurezahl 14,5 wurde analog Beispiel 1 vorverestert, wobei auf 200 l Öl . 40 l Methanol, 20 l Glycerin und 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure eingesetzt wurden. Die hierbei erhaltene Ölphase (Säurezahl 0,7) wurde nach Abtrennung der Glycerinphase unter Zusatz von 0,35kg Natriummethylat und 15,8 kg Methanol bei 65°C umgeestert. Der analog Beispiel 1 aufgearbeitete Rohmethyl-  
25 ester enthielt 0,4 Gewichtsprozent an gebundenem Glycerin. Der Umsetzungsgrad des eingesetzten Triglycerids lag bei 96 %.

...



Beispiel 6

Kokosöl der Säurezahl 14 wurde analog dem Beispiel 1 vorverestert, wobei auf 200 l Öl 50 l Methanol, 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure und anstelle von Glycerin 25 l Ethylenglykol eingesetzt wurden. Hierbei wie bei der anschließenden Umesterung unter Zusatz von Natriummethylat als Katalysator wurden praktisch gleich gute Umsetzungsgrade wie in Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 7

Kokosöl der Säurezahl 14 wurde mit Ethanol analog Beispiel 1 vorverestert, wobei auf 200 l Öl 40 l Ethanol, 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure und anstelle von Glycerin 20 l Polyethylenglykol der mittleren Molmasse 600 eingesetzt wurden. Das Gemisch wurde ca. 30 Min. unter Rühren auf 80°C erhitzt. Die Säurezahl des nach Abtrennung der Glycerinphase erhaltenen Kokosöls lag bei 0,9. Das Kokosöl wurde anschließend mit Ethanol unter Zusatz von 0,2 Gewichtsprozent KOH, bezogen auf die Öleinsatzmenge, zu Kokosfettsäureethylester bei einer Temperatur von 80°C umgeestert. Der Gehalt des rohen Ethylesters an gebundenem Glycerin lag bei 0,7 Gewichtsprozent.

Beispiel 8

Die Umwandlung von Kokosöl in Kokosfettsäurebutylester wurde in der Weise durchgeführt, daß zunächst 20 l Kokosöl mit 4 l Butanol und 2 l Glycerin in Gegenwart von 0,2 kg p-Toluolsulfonsäure unter Rühren bei 120°C umgesetzt wurde. Nach Abkühlen auf 80 - 90°C wurde die Glycerinphase abgetrennt. Die Ölphase besaß

...

eine Säurezahl von 0,8 und wurde anschließend mit Butanol in Gegenwart von Kaliumhydroxid als Katalysator zu dem entsprechenden Kokosfettsäureester mit einem etwa 95 %igen Umsetzungsgrad umgeestert.

5      Beispiel 9

Kokosöl der Säurezahl 16 wurde mit Methanol in der Weise vorverestert, daß 20 l Kokosöl, 4 l Methanol und 1,8 kg Polyethylenglykol der mittleren Molmasse 3000 in Gegenwart von 160 g p-Toluolsulfonsäure in  
10      einem geschlossenen Rührbehälter bei 100°C und leichtem Überdruck (ca. 2 bar) umgesetzt wurde. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten lag die Säurezahl des Kokosöls bei 0,5. Nach Abkühlen auf 60°C wurde die Polyethylenglykolphase abgelassen. Das entsäuerte Kokosöl  
15      wurde in Gegenwart von 0,2 Gewichtsprozent Natriummethylat mit Methanol bei 65°C mit einem 97 %igen Umsetzungsgrad umgeestert.

Beispiel 10

Die Umwandlung von Kokosöl (Säurezahl = 16) zu Kokosfettsäuremethylester wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei jedoch in der Vorveresterungsstufe Butylglykol anstelle von Glycerin eingesetzt wurde. Die hierbei und bei der nachfolgenden Umesterung erzielten Ergebnisse waren den in Beispiel 1 erhaltenen praktisch  
20      gleich.  
25

Beispiel 11

a) Anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Glycerins wurde Propylenglykol mit ebenfalls guten Ergebnissen eingesetzt.

...

- 18 -

- 5      b) Anstelle der in Beispiel 1 eingesetzten p-Toluolsulfonsäure wurde 98 gewichtsprozentige Schwefelsäure in einer Menge von 0,25 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetztes Kokosöl, als Katalysator bei der Vorveresterung eingesetzt, wobei gleich gute Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten wurden.
- 10      c) Als saurer Katalysator für die Vorveresterung wurde anstelle von p-Toluolsulfonsäure (Beispiel 1) 12-Phosphormolybdänsäure in einer Menge von 1 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetztes Kokosöl, eingesetzt, wobei ebenfalls eine ausreichend gute Vorveresterung der in dem Kokosöl (Säurezahl = 16) enthaltenen freien Fettsäuren durchgeführt werden konnte.

5 halb 120°C - vorzugsweise bei Temperaturen von 50 - 100°C - und Drucken unterhalb 5 bar - vorzugsweise bei Normaldruck - durchgeführt wird, wobei zweckmäßigerweise unter basischer Katalyse gearbeitet wird.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Monoalkohole und insbesondere Methanol eingesetzt werden.
- 10 11. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölphase technische Fette und/oder Öle, insbesondere natürlichen Ursprungs, mit Säurezahlen bis 60 oder auch darüber eingesetzt werden, wobei in der Stufe der Vorveresterung eine praktisch selektive Umsetzung des freien Fettsäureanteils zu entsprechenden Estern niederer aliphatischer Alkohole bewirkt wird.
- 15



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

**0127104**  
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 5794

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>2</sup> )
X	US-A-4 164 506 (Y. KAWAHARA et al.) * Ansprüche 1,2,3,4,12; Spalte 3, Zeilen 43-48; Beispiel 1 *  -----	1,2,5, 6,8-11	C 11 C 3/04
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>2</sup> )
			C 11 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-09-1984	
		Prüfer PEETERS J.C.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03.82